Requested Patent:

JP2003007133A

Title:

HIGH ION-CONDUCTING SOLID ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL SYSTEM USING IT;

Abstracted Patent:

JP2003007133;

Publication Date:

2003-01-10;

Inventor(s):

SAWA HARUO;

Applicant(s):

NIPPON KODOSHI CORP;

Application Number:

JP20010189906 20010622;

Priority Number(s):

JP20010189906 20010622;

IPC Classification:

H01B1/06; C08K3/34; C08L29/04; G02F1/15; H01M6/22; H01M8/02; H01M10/26;

Equivalents:

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a low-cost high ion-conducting solid electrolyte which uses an organic/inorganic complex compound having both water-absorbance and water-resistance and to provide an electrochemical system using it. SOLUTION: The aqueous solution in which the high ion-conducting solid electrolyte composed of the complex compound of water-contained silicate compound and polyvinyl alcohol, alkali metal salt of silicate, and polyvinyl alcohol are dissolved, is neutralized to remove water which acts as a solvent, and then an unnecessary salt is removed. The resulting complex compound composed of silicate compound, polyvinyl alcohol, and water is high ion- conducting solid electrolyte. Various electrochemical systems use the ion- conducting solid electrolyte. The material which is a water solution contains at least one kind of alkali metal salt selected from among phosphate, boric acid, and aluminate, and the generated complex compound contains at least one kind of compound selected from among phosphate compound, boric acid compound, and aluminate compound.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-7133 (P2003-7133A)

(43)公開日 平成15年1月10日(2003.1.10)

			審査請求	大諸求 諸太	求項の数16	OL	(全 12 頁)	最終頁に続く
H01M	6/22			H01M	6/22		В	5 H 0 2 6
G02F	1/15			G 0 2 F	1/15			5 H O 2 4
C08L	29/04			C08L	29/04		Λ	5G301
C08K	3/34			C08K	3/34			4 1 0 0 2
H01B	1/06			H01B	1/06		Λ	2 K 0 0 1
(51) Int.Cl. ⁷		識別記号		FΙ			Ť	-7]-ド(参考)

(21)出顧番号 特願2001-189906(P2001-189906)

(22) 出顧日 平成13年6月22日(2001.6.22)

(71)出廣人 390032230

ニッポン高度紙工業株式会社 高知県吾川郡春野町弘岡上648番地

(72)発明者 澤 春夫

高知県吾川郡春野町弘岡上648番地 ニッ

ポン高度紙工業株式会社内

(74)代理人 100085648

弁理士 田中 幹人

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高イオン伝導性固体電解質及び該固体電解質を使用した電気化学システム

(57)【要約】

【課題】 吸水性と耐水性を両立させた有機無機複合化合物を利用した低価格な高イオン伝導性固体電解質と、該高イオン伝導性固体電解質を用いた電気化学システムを提供することを目的とする。

【解決手段】 水を内包した珪酸化合物とポリビニルアルコールの複合化合物からなる高イオン伝導性固体電解質、及び珪酸のアルカリ金属塩とポリビニルアルコールを溶解した水溶液に酸を加えてpH8以下になるように中和し、溶媒としての水を除去してから,不要塩を除去して得られる珪酸化合物とポリビニルアルコール及び水からなる複合化合物である高イオン伝導性固体電解質を用いた各種の電気化学システムを提供する。原料水溶液はリン酸、ホウ酸、アルミン酸から選択された少なくとも1種類のアルカリ金属塩を含み、生成した複合化合物がリン酸化合物、ホウ酸化合物、アルミン酸化合物の少なくとも1種類の化合物を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水を内包した珪酸化合物とポリビニルアルコールの複合化合物からなることを特徴とする高イオン伝導性固体電解質。

【請求項2】 珪酸のアルカリ金属塩とポリビニルアルコールを溶解した水溶液に酸を加えてpH8以下になるように中和し、溶媒としての水を除去した後、不要塩を除去して得られる珪酸化合物とポリビニルアルコール及び水からなる複合化合物であることを特徴とする高イオン伝導性固体電解質。

【請求項3】 不要塩を除去する前あるいは後に100 ℃以上の温度で加熱する処理を施す請求項2に記載の高 イオン伝導性固体電解質。

【請求項4】 原料水溶液がリン酸、ホウ酸、アルミン酸から選択された少なくとも1種類のアルカリ金属塩を含み、生成した複合化合物がリン酸化合物、ホウ酸化合物、アルミン酸化合物の少なくとも1種類のアルカリ化合物を含む請求項2又は3に記載の高イオン伝導性固体電解質。

【請求項5】 珪酸化合物を SiO_2 として換算した重量/ポリビニルアルコール重量比が $O.03\sim3$ の間にある請求項2,3又は4に記載の高イオン伝導性固体電解質。

【請求項6】 珪酸化合物を SiO_2 として換算した重量/ポリビニルアルコール重量比が $O.03\sim0.2$ の間にある請求項2.3又は4に記載の高イオン伝導性固体電解質。

【請求項7】 $P_2 O_5$ として換算したリン酸化合物重量のポリビニルアルコールに対する重量比を0.035 以上にした請求項3,4,5 又は6 に記載の高イオン伝導性固体電解質。

【請求項8】 珪酸のアルカリ金属塩とポリビニルアルコールなどからなる原料水溶液に加える酸として、塩酸、硫酸、リン酸、ホウ酸から選択した少なくとも1種類の酸を用いた請求項2,3,4,5,6又は7に記載の高イオン伝導性固体電解質。

【請求項9】 珪酸化合物とポリビニルアルコールなどからなる複合化合物を塩酸、硫酸、リン酸から選択した少なくとも1種類の酸溶液中に浸漬処理する請求項2,3,4,5,6,7又は8に記載の高イオン伝導性固体電解質。

【請求項10】 浸渍処理する酸溶液が30重量%以上のリン酸を含有する請求項9に記載の高イオン伝導性固体電解質。

【請求項11】 珪酸化合物とポリビニルアルコールな

$$H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$$
 (1) · · 1/2O₂ + 2H⁺ + 2 e⁻ \rightarrow H₂ O (2)

【0003】負極に供給される燃料がメタノール等の水 素以外のものを用いる燃料電池もあるが、この場合でも 燃料が負極で電気化学的に酸化されてプロトンを放出す どからなる複合化合物を、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムから選択された少なくとも1種類の溶液中に浸漬してから塩酸、硫酸、リン酸から選択した少なくとも1種類の酸溶液中に浸漬処理する請求項2,3,4,

5,6,7又は8に記載の高イオン伝導性固体電解質。 【請求項12】 珪酸化合物とポリビニルアルコールなどからなる複合化合物を、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムから選択された少なくとも1種類の溶液中に浸漬処理する請求項2,3,4,5,6,7又は8に記載の高イオン伝導性固体電解質。

【請求項13】 ポリビニルアルコールの略90重量% 以下の平均分子量が26,000以下である請求項2, 3,4,5,6,7,8,9,10,11又は12に記 載の高イオン伝導性固体電解質。

【請求項14】 ポリビニルアルコールの略50重量% 以下をポリエチレングリコールに置き換えた請求項2, 3,4,5,6,7,8,9,10,11,12又は1 3に記載の高イオン伝導性固体電解質。

【請求項15】 請求項1~14のいずれかに記載の高イオン伝導性固体電解質を使用した電気化学システム。 【請求項16】 上記電気化学システムが、燃料電池、スチームポンプ、除湿機、空調機器、エレクトロクロミックデバイス、電気分解型水素生成装置、電解過酸化水素製造装置、湿度センサ、水素センサ、一次電池、二次電池、光スイッチシステムあるいは多価金属を用いた新たな電池システムである請求項15に記載の高イオン伝導性固体電解質を使用した電気化学システム。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は燃料電池等に適用可能なプロトン(水素イオン)高伝導性固体電解質あるいは水酸化物イオン高伝導性固体電解質と、該高イオン伝導性固体電解質を使用した燃料電池その他の電気化学システムに関するものである。

[0002]

【従来の技術】従来からプロトン伝導性固体電解質を用いた電気化学システムとして、燃料電池、電気分解型水素生成装置、除湿器などが実用化されているが、例えば固体高分子型燃料電池は、下記の(1)式に示したように負極に供給される水素の電気化学的酸化反応、(2)式に示したように正極に供給される酸素の電気化学的還元反応及びその間の電解質中のプロトン移動からなる反応によって電流が流れ、電気エネルギーが取り出される。

る反応は同様に行われており、プロトン伝導性固体電解 質を利用して作動させることができる。

【0004】電気分解型水素生成装置は燃料電池におけ

る前記(1)式と(2)式の反応とは逆の反応で水素を 生成するものであって、水と電力だけでオンサイトに純 度の高い水素が得られるので、水素ボンベが不要になる という利点がある。また、固体電解質の利用によって電 解質を含まない真水を導入するだけで容易に電気分解を

$$O_2 + H_2 O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^- \dots (3)$$

【0005】除湿器は燃料電池や水素生成装置と同様に プロトン伝導性固体電解質膜を正負両極で挟む構造であ り、正負両極間に電圧を印加すると、正極では下記の (4) 式の反応によって水が酸素とプロトンに分解さ

$$H_2 O \rightarrow 1/2O_2 + 2H^+ + 2e^-$$

 $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 O$

【0006】電気分解型水素生成装置と同様な動作原理 によって水を分解して除湿することも可能であり、水分 蒸発冷風機と組み合わせた空調機も提案されている(平 成12年電気学会全国大会講演論文集,P3373(2 000)を参照)。

【0007】上記により実用化されているシステムは何 れも固体電解質としてナフィオン膜(Nafion)に代表され るパーフルオロスルホン酸系イオン交換膜が用いられて いる。また、各種センサ、エレクトロクロミックデバイ スなども本質的には上記と同様な動作原理に基づくシス テムであり、正極、負極の異なる2種の酸化還元対間の 電解質中をプロトンが移動することによって作動するの で、プロトン伝導性固体電解質を用いることができる。 現在ではこれらプロトン伝導性固体電解質を用いたシス テムの実証研究も行われている。

$$WO_3 + xH^+ + xe^- \rightarrow HxWO_3$$
 (発色)(6)

【0010】その外にも原理的にプロトン伝導性固体電 解質を利用して作動する電気化学システムとして、一次 電池、二次電池、光スイッチ等が挙げられる。例えば二 次電池としてのニッケル水素電池は、負極に水素吸蔵合

液を用いており、下記の(7)式(8)式に示したよう に充放電時に負極ではプロトンの電気化学的酸化還元と 水素吸蔵合金への水素の吸蔵が起こる。

金、正極に水酸化ニッケル、電解液としてアルカリ電解

〔充電〕
$$H_2$$
 O + e⁻ → H (吸蔵) + OH⁻(7)
〔放電〕 H (吸蔵) + OH⁻ → H_2 O+e⁻(8)

【0011】正極では下記の(9)式(10)式に示し きる。 たように水酸化ニッケルの電気化学的酸化還元反応が起

この電池の充放電反応は電解質中をプロトンもしくは水 酸化物イオンが移動することによって成立し、原理的に はプロトン伝導性固体電解質を利用することができる が、従来は固体電解質ではないアルカリ電解液が用いら れている。

【0012】光スイッチとしては例えばイットリウムを 負極に使用したものが提案されている (J. Electrochem.

$$Y + 3/2H_2 O + 3e \rightarrow YH_3 + 3OH$$
 (11)

[0013]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、プロト ン伝導性固体電解質を用いた電気化学システムとして従 来から実用化されている前記燃料電池、電気分解型水素 行うことができる。製紙業の分野においては同様なシス テムによって漂白用の過酸化水素を下記の(3)式を用 いた電解法によりオンサイトに製造する試みもなされて いる(電気化学,69,No3,154-159(200 1)を参照)。

れ、固体電解質を通って負極に移動したプロトンが (5)式の反応によって再び空気中の酸素と結合して水 に戻り、これらの反応の結果として正極側から負極側に 水が移動したことによって正極側で除湿される。

【0008】水素センサは水素濃度による電極電位の変 化を利用するものであり、電解質材料としては例えばポ リビニルアルコールを主体とした固体電解質などが提案 されている (Sensors and Actuators, 11, 377-386(1987)を参照)。また電極電位の変化あ るいはイオン伝導度の変化を利用して湿度センサに応用 することも可能である。

【0009】エレクトロクロミックデバイスは例えば負 極にWO3等を用いて電場をかけると下記の(6)式の 反応によって発色することを利用しており、表示デバイ スや遮光ガラスへの用途が考えられている。このシステ ムにおいては固体電解質として無機化合物であるSn (HPO₄) H₂Oなどが提案されている (Bull.Chem.So c.Jpn.,60,747-752(1987))を参照。

Soc., Vol. 143, No. 10, 3348-3353 (1996)を参照)。電場をかけることによってイッ トリウムが下記の(11)式のように水素化されて光を 透過するので、光の透過と不透過を電場により切り替え ることができる。このシステムも原理的にはプロトン伝 導性固体電解質を利用することができるが、従来はアル

カリ電解液が用いられている。

生成装置、除湿器などに用いられているパーフルオロス ルホン酸系の電解質は、主として製造工程の複雑さに起 因して高価格であるという問題がある。これらの電解質 の量産効果によってある程度の低価格化が期待されるも

のの限界があり、安価な代替材の出現が希求されている のが現状である。

【0014】ところで、常温作動型のプロトン伝導性固体電解質は、固体内に含有される水の作用によってプロトンが高速に運搬されるため、代替材にも十分な吸水性が要求される。特に多くは湿潤環境によって使用されるため、耐水性をも兼ね備えなければならない。従来のパーフルオロスルホン酸系の電解質では親水性の高いスルホン酸基周辺に吸収された水がイオンを高速に運搬し、ポリフルオロエチレン骨格部分が耐水性、化学的安定性、高温耐久性などを維持する役割を果たしている。

【0015】親水性が高くて安価な炭化水素系高分子材料の1例として前記ポリビニルアルコールがあり、リン酸を混合してプロトン伝導性を持たせた材料が水素センサなどの用途として利用可能である。この例ではポリビニルアルコールの高い吸水性によって高速なプロトンの移動が可能であるが、ポリビニルアルコールは水に溶解性があるため、湿潤環境での材料安定性が低いという難点がある。

【0016】他の親水性が高くて耐水性のある材料として無機含水化合物が挙げられる。例えばゾルゲル製法による $P_2O_5-ZrO_2-SiO_2$ 含水ガラスは多量の水を吸収することによって高いプロトン伝導性を示し、水にも溶解することがないという特徴があり、無機化合物特有の高温安定性が高いというメリットがある(J.El ectrochem. Soc., Vol.144, No. 6, 2175-2178 (1997)を参照)。

【0017】しかしながら、これらの含水化合物の共通の弱点は脆い点にあり、特に固体電解質の用途において要求される薄膜加工が困難であるという問題点がある。更にゾルゲル製法は高価な金属アルコキシドを原料としており、アルコール等の有機溶媒を用いて製造されることから設備的にも低コスト化が難しいという問題もある。エレクトロクロミックデバイスで試されている前記 $Sn(HPO_4)H_2O$ なども粉末を塗布するような加工は可能であるが、燃料電池その他の用途で必要とするガス拡散抑制機能と高い強度を持つ膜に加工することは困難である。

【0018】これら親水性有機高分子及び無機化合物の 欠点を克服する方法として両者を複合化する手段が考え られる。例えば特開2000-90946号においては 珪素化合物とポリエチレンオキシドをナノレベルで化学 結合させたプロトン伝導性材料が提案されている。ポリ エチレンオキシドはポリビニルアルコールと同様に安価 で親水性の高い有機高分子であるが、単独では水に溶解 する。しかしゾルゲル製法によって珪素化合物と複合化 することによって耐水性を持たせることができて高温強 度の良好な材料が得られるものとされている。但し複合 材料をゾルゲル製法以外の方法で得ることが難しく、そ れ以外の方法は開示されていない。従って原料あるいは 製造コストの低減化効果が低いという問題がある。また、特開2001-35509号においても無機有機複合材料によるイオン伝導性材料が提案されているが、製造方法としては珪素化合物とポリエチレンオキシドのゾルゲル製法による複合化法しか開示されていない。

【0019】上記従来の固体電解質は何れも酸性であり、電極その他のシステム構成材料として使用できる素材が貴金属など耐酸性のものに限定され、システム全体としても低コスト化が困難であるという難点がある。固体電解質が酸性であることは電極、活物質の劣化作用によって一次電池、二次電池、光スイッチなど一部の用途への適用を難しくしているという問題もある。一方でこれら一次電池及び二次電池等で従来使用されているアルカリ性液状電解質は液漏れの心配があるという難点を有している。

【0020】そこで本発明は上記のイオン伝導性固体電解質が有している問題点を解決して、吸水性と耐水性を両立させた有機無機複合化合物を利用した低価格な高イオン伝導性固体電解質と、該高イオン伝導性固体電解質を用いた各種電気化学システムを提供することを目的とするものである。

[0021]

【課題を解決するための手段】本発明は上記目的を達成するために、水を内包した珪酸化合物とポリビニルアルコールの複合化合物からなる高イオン伝導性固体電解質、及び珪酸のアルカリ金属塩とポリビニルアルコールを溶解した水溶液に酸を加えてpH8以下になるように中和し、溶媒としての水を除去した後、加熱する工程および不要塩を除去する工程を経ることによって得られる珪酸化合物とポリビニルアルコール及び水からなる複合化合物である高イオン伝導性固体電解質と、この高イオン伝導性固体電解質を用いた各種の電気化学システムを提供する。

【0022】原料水溶液はリン酸、ホウ酸、アルミン酸から選択された少なくとも1種類のアルカリ金属塩を含み、生成した複合化合物がリン酸化合物、ホウ酸化合物、アルミン酸化合物の少なくとも1種類のアルカリ化合物を含んでいる。そして珪酸化合物を SiO_2 として換算した重量/ポリビニルアルコール重量比が0.03~3の間にあり、 P_2O_5 として換算したリン酸化合物重量のポリビニルアルコールに対する重量比を0.035以上にしてある。

【0023】珪酸のアルカリ金属塩とボリビニルアルコールなどからなる原料水溶液に加える酸として、塩酸、硫酸、リン酸、ホウ酸から選択した少なくとも1種類の酸を用いる。また、珪酸化合物とボリビニルアルコールなどからなる複合化合物を塩酸、硫酸、リン酸から選択した少なくとも1種類の酸溶液中に浸漬処理する。この浸漬処理する酸溶液は30重量%以上のリン酸を含有している。

【0024】珪酸化合物とポリビニルアルコールなどからなる複合化合物を水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムから選択した少なくとも1種類のアルカリ溶液中に浸潤処理する。珪酸化合物とポリビニルアルコールなどからなる複合化合物を、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムから選択された少なくとも1種類の溶液中に浸漬してから塩酸、硫酸、リン酸から選択した少なくとも1種類の酸溶液中に浸漬処理して高イオン伝導性固体電解質を得ている。上記ポリビニルアルコールの略90重量%以下の平均分子量は26,000以下であり、ポリビニルアルコールの略50重量%以下をポリエチレングリコールに置き換えてもよい。

【0025】電気化学システムとして、燃料電池、スチームボンプ、除湿機、空調機器、エレクトロクロミックデバイス、電気分解型水素生成装置、電解過酸化水素製造装置、湿度センサ、水素センサ、一次電池、二次電池、光スイッチシステムあるいは多価金属を用いた新たな電池システムに適用可能である。

【0026】かかる高イオン伝導性固体電解質及び該固 体電解質を使用した電気化学システムによれば、ポリビ ニルアルコールの共存する水溶液中で珪酸塩を中和する という簡単な工程を行うことによって高イオン伝導性固 体電解質が作成可能であり、上記中和反応およびその後 の加熱処理によってシリカの縮重合反応が起きてポリビ ニルアルコールとの間でミクロレベルの絡み合いが発生 して複合化することが可能となる。ポリビニルアルコー ル及び珪酸化合物は親水性であるため、両者の複合化合 物は多量の水を内包する能力を持ち、この内包水がプロ トンあるいは水酸化物イオンの高速拡散の媒体となる。 【0027】ポリビニルアルコールと珪酸化合物は水素 結合あるいは脱水縮合によって強固に結びついており、 親水性であるにも関わらず熱水中で溶解せず、高温湿潤 環境下でも安定な物性を保つことができる。更にリン酸 化合物、ホウ酸化合物、アルミン酸化合物は複合化合物 吸水量を増加させる他、プロトンあるいは水酸化物イオ ンの遊離を促し、イオン拡散を促進する作用があり、イ オン伝導性を高めることができる。また、シリカそのも のもアルカリ型化によって強いアルカリ性を示すため、 アルカリ型においても高いイオン伝導性が得られる。 [0028]

【発明の実施の形態】以下本発明にかかる高イオン伝導性固体電解質及び該固体電解質を使用した電気化学システムの具体的な実施形態を説明する。本発明は水溶液中で製造されるポリビニルアルコールと珪酸化合物のミクロレベルでの複合化合物を基本としており、安価で高いイオン伝導性を示し、十分な耐水性を有するプロトンあるいは水酸化物イオン伝導性固体電解質と、該固体電解質を使用した電気化学システムを提供することを基本手段としている。

【0029】本発明では珪酸のアルカリ金属塩とポリビニルアルコールを溶解した水溶液に酸を加えてpH8以下になるように中和し、溶媒としての水を除去した後、100℃以上の温度で加熱する工程と不要塩を除去する工程を行うことにより、珪酸化合物とポリビニルアルコール及び水からなる複合化合物、具体的には水を内包した珪酸化合物とポリビニルアルコールの複合化合物を得て固体電解質を作成したことが特徴となっている。

【0030】以下に本発明の具体的な実施形態例を説明 する。尚、本願発明はこれら実施形態例の記載内容に限 定されるものではない。

【0031】〔実施例1〕電解質膜を作成するため、先ず平均分子量が120,000~190,000のポリビニルアルコールの2重量%水溶液80ccに所定量の珪酸ナトリウム及び必要により所定量の第3リン酸ナトリウムを溶解して原料水溶液とし、この原料水溶液を撹拌しながら1.2M濃度の塩酸を水溶液のpHが2~3になるまで滴下して中和した。その後水溶液を直径90mmのシャーレ2個に注ぎ、50℃で乾燥することによって溶媒の水を除去した。乾燥後にシャーレ上に残った膜を剥がして真空オーブン中で130℃、3時間の加熱処理を行い、70~100℃の熱水中で十分に洗浄した。

【0032】このようにして作成した試料は表1の試料 No1, 11, 15, 21, 23, 25, 30, 34で あって珪酸化合物量、リン酸、化合物量は表中にそれぞれ SiO $_2$, P $_2$ O $_5$, 重量に換算し、ポリビニルアルコールに対する重量比の形で示した。

[0033]

【表1】

ポリビニルアルコール/シリカ複合電解質膜のイオン伝導度

試料 No.	ポリビニルア ルコールに対 する珪酸化合 物 翼 量比	ポリビニルアル コールに対する 添加物の重量比	加えた酸の種類	処理	イオン伝導度 (S/cm)
3	0.033	(P) 0.025	С	_	3.3×10 ⁻⁶
2.	0. 033	(P) 0.025	S	_	1.8×10 ⁻⁶
3	0.033	(P) 0.025	C+P		7.1×10 ⁻⁶
4	0. 033	(P) 0.025	SIP		5.3×10 ⁻⁶
5	0.033	(P) 0.025	C+P	P	5.8×10 ⁻⁵
6	0.032	(P) 0.035	C+P	_	1.0×10 ⁻⁶
7	0.032	(P) 0.035	C+P	Р	5.9×10 ⁻⁴
8	0.032	(HP) 0.035	C+P	Р	4.4×10 ⁻⁴
9	0.032	(P) 0.044	C+P	_	2.6×10 ⁻⁶ .
10	0.033	(P) 0.044	C+P ·	· Р	1.5×10 ⁻³
11	0.066	_	С	_	5.1×10 ⁻⁷
12	0.066		С	Р	3.6×10 ⁻⁶
13	0.066	-	С	N	1.5×10 ⁻⁶
14	0.066		С	K	9. 6×10 ⁻⁷
15	0.065	(P) 0.038	С	_	1.1×10 ⁻⁶
16	0.065	(P) 0.038	C	Р	9.8×10 ⁻⁵
17	0.065	(P) 0.038	С	P+C	6.7×10 ⁻⁵
18	0.065	(P) 0.038	С	С	3.0×10 ⁻⁶
19	0.065	(B) 0.010	С	-	1.0×10 ⁻⁵
20	0.065	(B) 0.010	С	N	1.0×10 ⁻⁵
_21	0.103	(P) 0.013	С	-	1.2×10 ⁻⁶
22	0.103	(P) 0.013	С	Р	1.1×10 ⁻⁵
23	0.102	(P) 0.026	С	_	4.1×10 ⁻⁷
24	0.102	(P) 0.026	C .	P	9.8×10 ⁻⁸
25	0.131	(P) 0.018	С	_	2.7×10 ⁻⁷
26	0.131	(P) 0.018	С	Р	1.2×10 ⁻⁵
27	0.131	(P) 0.018	С	N→P	4.0×10 ⁻⁵
28	0.131	(B) 0.006	С		6.1×10 ⁻⁷
29	0.131	(A) 0.019	С	_	3.0×10 ⁻⁷
30	0.136	_	C		1.9×10 ⁻⁷
31	0.136		С	Р	2.9×10 ⁻⁶
32	0.136	_	C	N	8.6×10 ⁻⁶
33	0.136		С	K	3.5×10 ⁻⁶
34	0.209	_	С	_	1.0×10 ⁻⁸

【0034】ポリビニルアルコールに対してSiO₂換算重量比0.03以上の珪酸化合物を複合化しているこれらの試料は何れも70℃以上の熱水中で1時間洗浄しても溶解せず、耐水性に優れている。比較のため珪酸化合物を含まないポリビニルアルコールのみの試料も同様な方法で成膜してみたが、熱水中ですぐに溶解してしまう耐水性の低いものしかできなかった。これらの結果からわかるとおり珪酸化合物との複合化はボリビニルアルコールの耐水性を顕著に向上させる。

【0035】一方、ポリビニルアルコールに対して珪酸化合物を SiO_2 換算重量比で3以上加えてみたところ非常に脆くなり、強度の高い膜が得られなかった。従ってポリビニルアルコールに対する SiO_2 換算の珪酸化

合物重量比は0.03~3であることが必要である。

【0036】比較のため上記の作成過程において中和後の水溶液のpHを8より高い値にした試料膜を作製したところ、試料は熱水中で洗浄する際に溶解してしまい、複合化による耐水効果が発現されなかった。従って複合化による耐水効果を十分に発現させるためには中和後のpHを8以下にする必要がある。

【0037】作成した試料膜のイオン伝導度の測定は以下の方法により行った。先ず試料膜を直径30mmの円形に切り抜き、直径28mmの2枚の白金円板と、該白金円板の外側に配置した真ちゅうの円板で挟み、更に絶縁されたクリップで挟み込んで固定する。真ちゅうの円板に取り付けたリード線にLCRメータを使って電圧1

0mVの交流電圧を周波数5MHzから50Hzまで変えながら印加し、電流と位相角の応答を測定した。イオン伝導度は一般的に行われているCole-Coleプロットの半円の直径から求めた。尚、この測定は試料を恒温恒湿槽の中に入れて湿度50℃、相対湿度90%に制御しながら行った。イオン伝導度の測定結果は表1中に記載している。

【0038】これらの試料はプロトンサイトのより完全

なプロトン化あるいはアルカリ化の操作を特に行ってい なくても多くのものが10-7~10-6の比較的高い イオン伝導度を示した。しかし珪酸化合物量の増加とと もにイオン伝導度が低下する傾向があり、SiO₂換算 の珪酸化合物重量の対ポリビニルアルコール比が0.2 を超えた場合には、試料No34のように10-8 オー ダーのきわめて低いイオン伝導度しか示さなかった。従 ってSiOo換算の珪酸化合物重量の対ポリビニルアル コール比は0.03~0.2にすることが好ましい。 【0039】上記の製法において原料水溶液中にリン酸 ナトリウムの代わりにホウ酸ナトリウム、アルミン酸ナ トリウムを添加した結果を表1の試料No19,28, 29に示した。なお、表の「ポリビニルアルコールに対 する添加物の重量比」欄において記号(B)はホウ酸塩 の添加、記号(A)はアルミン酸塩の添加を意味してお り、ホウ酸、アルミン酸化合物量は表中にそれぞれBo Oa, AloOa 重量に換算し、ポリビニルアルコール に対する重量比の形で示している。これら結果からホウ 酸化合物の添加、アルミン酸化合物の添加はリン酸化合 物の添加と同様またはそれ以上のイオン伝導度を示し た。

【0040】上記の製法において、中和時に添加する酸が塩酸ではなく、0.6M濃度の硫酸を用いた場合の結果を表1の試料No2に、1.2M濃度の塩酸か0.6M濃度の硫酸を添加しpH3まで中和した後、pH2になるまで8.5重量%のリン酸水溶液を添加した場合の結果を表1の試料No3,4にそれぞれ示した。なお、表の「加えた酸の種類」の欄の記号Cは塩酸、記号C+Pは塩酸+リン酸、記号Sは硫酸、記号S+Pは硫酸+リン酸を添加したことを意味する。これら結果からわかるように、添加する酸として硫酸を用いた場合、塩酸を用いた場合よりもイオン伝導度は少し低下するが、その差は大きいものではない。また、塩酸あるいは硫酸をリン酸と合わせて用いた場合には少し高いイオン伝導度を示す。

【0041】 (実施例2) 上記実施例1の方法で作成した電解質膜についてプロトン化を促進する目的で酸浸漬処理を行った。電解質膜を1.2 M濃度の塩酸に常温で5時間浸漬し、その後十分に水洗いした試料の結果を表1の試料N018に、85重量%の濃リン酸溶液に浸漬処理した試料の結果を試料N05,7.8,10,12,16,22,24,26,31に、30重量%の濃

リン酸を含む1.2M濃度の塩酸に浸漬処理した試料の 結果を試料No17に、濃リン酸浸漬処理を施す前に5 M濃度の水酸化ナトリウム溶液に1時間浸漬する処理を 施した試料の結果を試料No27に示した。なお、表の 「処理」欄の記号Cは1.2M濃度塩酸浸漬処理を、記 号Pは85重量%リン酸浸漬処理を、記号P+Cは30・ 重量%リン酸を含む1.2M濃度塩酸浸漬処理を、記号 N→Pは水酸化ナトリウム溶液浸漬後濃リン酸に浸漬す る処理を夫々意味している。これらの結果からわかると おり、塩酸浸漬処理によってイオン伝導度は向上し、濃 リン酸浸漬処理によってイオン伝導度の向上が更に顕著 となる。更に30重量%リン酸を含む1.2M濃度塩酸 の浸漬処理によっても濃リン酸処理に近い結果が得られ る。また、酸浸漬処理を施す前にアルカリ溶液浸漬処理 を行なうことによってイオン伝導度の向上効果が大きく なることが確認された。

【0042】試料No3,5,6,7,9,10のように酸浸漬処理の効果はリン酸化合物添加量が多いほど効果的であり、特にポリビニルアルコール重量に対するP205に換算したリン酸化合物の重量比が0.035以上の電解質膜では $10^{-3}\sim10^{-4}$ の高いイオン伝導性を示した。

【0043】酸浸漬処理とは逆にアルカリ型化を促進す るため、5M濃度水酸化ナトリウム及び5M濃度水酸化 カリウム溶液に浸漬する処理を行った結果を表1の試料 No13, 14, 20, 32, 33に示した。なお、表 の「処理」欄の記号Nは5M濃度水酸化ナトリウム溶液 浸漬処理を、記号Kは5M濃度水酸化カリウム浸漬処理 を意味している。これらの結果ではアルカリ浸漬処理に おいても大きなイオン伝導度の向上効果が認められ、ア ルカリ型電解質膜としても機能することが判明した。な お、アルカリ型においても酸型と同レベルのイオン伝導 度性を示すことから、アルカリ型においてもアルカリ金 属イオンの拡散よりも、酸型同様水分子を媒介としたプ ロトンの高速イオン拡散が主に行なわれていると考えら れる。なお、試料No20に示されているとおり、電解 質がホウ酸化合物を含んでいる方がアルカリ浸漬処理に よるイオン伝導度の向上効果が大きく、アルカリ型にお いて高いイオン伝導度が得られる。

【0044】リン酸化合物を含む電解質膜の場合は原料水溶液として第3リン酸ナトリウムのかわりに第2リン酸ナトリウムを用いた場合の結果を表1の試料No8に示した。なお、表の「ポリビニルアルコールに対する添加物の重量比」欄において記号(HP)は第2リン酸塩の使用、記号(P)は第3リン酸塩の使用を意味している。この結果からわかるとおり、第2リン酸塩を用いると第3リン酸塩を用いた場合よりもイオン伝導がやや低下するが大きな差異はない。

【0045】〔実施例3〕電解質膜作成工程における熱 処理条件を変えた例を以下に示す。ポリビニルアルコー ルに対する珪酸化合物重量比及びリン酸化合物重量比が 夫々0.065,0.038の組成の電解質膜について 実施例1の製法の加熱処理条件のみ変えた試料を作成し た。表2はポリビニルアルコール/シリカ複合電解質膜 のイオン伝導度に対する加熱処理条件の影響の結果を示している。

[0046]

【表2】

ポリビニルアルコール/シリカ複合電解質膜のイオン伝導度に対する

加熱処理条件の影響

試料 No.	加熱処理条件	イオン伝導度(S/cm)	
15	真空中, 130℃, 3時間	1.1×10 ⁻⁶	
35	真空中,100℃,3時間	1. /×10 ⁻⁶	
36	空気中,130℃,3時間	6. 2×10 ⁻⁷	

【0047】表2によれば、試料No35のように実施例1と同じ真空中の加熱において、温度を130℃から100℃に下げて3時間加熱処理してもイオン伝導度はほとんど変化しなかった。また、試料No36のように実施例1と同じ130℃で空気中3時間の加熱処理を行った場合には、少しイオン伝導度が低下したが、大きな差異は生じなかった。

【0048】更に比較のために全然加熱処理を行わない 試料を作成したところ、熱水中での洗浄によって強度が かなり低下してしまった。従って100℃以上の温度で の加熱処理を行なうのが好ましい。加熱雰囲気は空気中 でも不活性ガス雰囲気もしくは真空中でも良く、イオン 伝導度を維持する観点からは不活性ガス雰囲気もしくは 真空中で行うことが好ましい。

【0049】〔実施例4〕ポリマー成分としてポリエチ

レングリコールあるいは低重合度のポリビニルアルコールを添加した。作成は実施例1と同様に行い、原料水溶液中の平均分子量120,000~190,000のポリビニルアルコールの一部を平均分子量400及び7500のポリエチレングリコールあるいは平均分子量18,000~26,000の低分子量ポリビニルアルコールで置き換えた。中和はリン酸及び塩酸で行い、成膜後は実施例2の方法で85重量%の濃リン酸処理を施した。表3はポリビニルアルコール/シリカ複合電解質膜のイオン伝導度に対するポリマー成分の影響の結果を示しており、前記により得られた電解質膜の組成とイオン伝導度は表3中に記載してある。

[0050]

【表3】

ポリピニルアルコール/シリカ複合電解質膜のイオン伝導度に対する

ポリマー成分の影響

試料 No.	ポリビニルア ルコールに対 する珪酸化合 物 堂 量比	ポリビニルア ルコールに対 するリン酸化 合物重量比	全ポリマーに対する添加 ポリマーの重量%	イオン伝導度 (S/cm)
_37	0.032	0.025	₽EG(400) 10%	2.4×10 ⁻⁴
38	0. 032	0.025	PVA(18,000~26,000)50% PEG(400) 20%	5.5×10 ⁻⁴
39	0.033	0.025	PEG(7500) 10%	1.5×10 ⁻³
40	0.032	0.035	PVA(18,000~26,000)50%	1.2×10 ⁻³

【0051】表3中の「ポリビニルアルコールに対する 珪酸化合物重量比」とは、珪酸化合物を SiO_2 として 換算した重量/ポリビニルアルコール重量であり、「ポリビニルアルコールに対するリン酸化合物重量比」はリン酸化合物を P_2O_5 として換算した重量/ポリビニルアルコール重量、「全ポリマーに対する添加ポリマーの 重量%」の欄のPEG(400)は平均分子量400のポリエチレングリコール、PEG(7500)は平均分子量7500のポリエチレングリコール、PVA(18,000~26,000のポリビニルアルコールである。

【0052】ボリエチレングリコール (PEG) 及び低分子量ポリビニルアルコール (PVA) を添加したもの

は、高分子量ポリビニルアルコールのみの場合(前記試料No5)よりもイオン伝導度が向上し、いずれも10-3~10-4 S/cmという高い値を示している。但しポリエチレングリコールの量が50重量%を超えると耐水性が極端に低下してしまい、熱水中での洗浄中に形状を維持することができない。また、低分子量のポリビニルアルコール量が90重量%を超えると、電解質膜が極めて脆くなってしまうという結果になる。

【0053】上記ポリビニルアルコールは完全なものである必要がなく、本質的にポリビニルアルコールとして機能するものであれば使用することができる。例えばヒドロキシル基の一部が他の基で置換されているもの、一部分に他のポリマーが共重合されているものもポリビニー

ルアルコールとして機能することができる。また、本発明の反応過程でポリビニルアルコールを経由すれば同様な効果が得られるので、ポリビニルアルコールの原料となるポリ酢酸ビニルなどを出発原料とすることができる。

【0054】珪酸のアルカリ金属塩は水に溶解するものであれば該アルカリ金属塩の種類とかアルカリ金属イオン、珪素、酸素の比率、含水率はどのようなものでも良く、例えば水ガラスとして知られる一般的な珪酸ナトリウムを使用することができる。

【0055】本発明における水溶液とは本質的に水が溶 媒となっていることを意味しており、水分含有量よりも 小量の他の溶媒成分が存在することもある。材料中にリ ン酸化合物、ホウ酸化合物、アルミン酸化合物を加える ことによってイオン伝導性を高めることができるが、こ れらの化合物の添加は原料水溶液中にリン酸、ホウ酸、 アルミン酸のアルカリ金属塩を溶解させることによって 行われる。リン酸塩としては第1,第2,第3リン酸塩 の何れをも使用することができるが、第1リン酸塩は原 料水溶液中に入れる時点で既に珪酸塩を中和してしまう ため好ましくない。特に酸型のプロトン伝導性材料を製 造する場合には、材料中に多量のリン酸化合物を導入し てイオン伝導度を高めるため第3リン酸塩を選択するこ とが良い。ホウ酸塩、アルミン酸塩についてはアルカリ 金属イオンの種類とか組成などはどのようなものでも使 用することができる。これらの塩は二種以上混合して添 加することもできる。

【0056】原料水溶液に加える酸の種類は珪酸塩の中和が行えるものであればどのような酸でもよく、塩酸、硫酸、リン酸等が使用可能である。特に酸型のプロトン伝導性材料を製造する場合、材料中により多くのリン酸化合物を導入し、高イオン伝導性を得るには加える酸がリン酸を含んでいることが好ましい。また、添加する酸にホウ酸を含ませることによって材料中にホウ酸化合物を導入することができる。

【0057】酸による中和はpHが8以下になるまで行う。pHが8よりも高いと珪酸化合物の縮重合反応が十分に進行しないため、生成した複合化合物の耐水性が低くなる。酸によって中和された水溶液は例えば加温乾燥によって溶媒としての水を除去し、薄膜等の所望の形状に加工する。加工後の複合化合物は100℃以上の温度で加熱処理することによって珪酸化合物自体の縮重合反応やリン酸、ホウ酸、アルミン酸化合物及びボリビニルアルコールとの結合生成を促進し、強度、耐水性、高温安定性を増大することができる。加熱処理を行わない場合には、熱水中で強度が低下する等の問題が生じる。加熱処理における加熱雰囲気は空気中でも不活性ガス雰囲気または真空中でも性能差がなく、何れの加熱雰囲気も採用可能である。空気中での加熱は不活性ガス雰囲気中での加熱よりも若干イオン伝導性が低くなるが、加熱に

要する設備が簡単に得られて低コストであるという利点 がある。

【0058】加熱処理工程の前段あるいは後段で、複合化合物を水などの溶媒で洗浄することにより、該複合化合物中の不要塩を除去する。固体電解質を使用した電気化学システムは何れも電極において酸化還元反応が起きるが、中和過程で酸によって導入される陰イオンのうち固体電解質に固定されていない遊離のイオンが酸化還元反応に悪影響を及ぼすので、遊離のイオンである不要塩は洗浄により除去する必要がある。

【0059】SiO₂ に換算された複合化合物中の珪酸化合物重量のポリビニルアルコール重量に対する比は0.03~3の範囲に限定する。重量比が0.03よりも低いと耐水性が低下し、熱水中で溶解したり強度が極端に低下するという問題が生じる。重量比が3よりも高くなると材料が脆くなり、加工性が低下するという問題が生じる。また、珪酸化合物の比率が増加するとイオン伝導性が低下する傾向があり、その点からは重量比は0.2以下であることが望ましい。

【0060】酸型のプロトン伝導性固体電解質を得る場合には、生成した複合化合物を酸に浸漬する処理を施すことによって材料中のプロトンサイトを完全にプロトン化し、プロトン濃度を増やすことによってイオン伝導度を高めることができる。この時に浸漬する酸が30重量%以上のリン酸を含むことによって材料中に多くのリン酸化合物を導入することができて、より効果的にイオン伝導度を高めることができる。

【0061】生成した複合化合物を酸浸漬処理する前段で一旦アルカリ溶液に浸漬する処理を施すことで酸処理の効果を高めることができる。即ち、アルカリ溶液に浸漬することにより、余分の珪酸化合物が除去されるとともに結合の開裂によって新たなプロトンサイトが生じたり、酸処理によるリン酸化合物の導入が促進されるという作用が得られる。更にエッチング効果によって水及びリン酸化合物が導入される微細孔が生じるという利点がある。

【0062】アルカリ型のプロトンあるいは水酸化物イオン伝導性固体電解質を得る場合には、生成した複合化合物をアルカリ溶液に浸漬する処理を施すことによってより完全にアルカリ型化され、イオン伝導度を高めることができる。

【0063】上記酸あるいはアルカリ浸漬する処理は必ずしも水溶液である必要はない。酸型のプロトン伝導性固体電解質はイオン伝導性が複合化合物中のリン酸化合物量に依存し、 P_2O_5 換算のリン酸化合物重量のボリビニルアルコール重量に対する比を0.035以上にすることによって高いイオン伝導性が得られる。

【0064】また、ポリビニルアルコールが平均分子量 26,000以下の低分子量のものを含む場合には高い イオン伝導度を得ることができる。但し平均重合度が2 6.000以下のものを90重量%よりも多く含むと、 複合化合物の柔軟性が低くなり、脆くなってしまうとい う問題が生じる。更にポリマー成分の一部がポリエチレ ングリコールを含む場合にも高いイオン伝導度を得るこ とができるが、ポリエチレングリコール含有量が50重 量%を超えると十分な耐水性を維持することができない。

【0065】本発明により得られた高イオン伝導性固体 電解質は化合物中のプロトンサイトをアルカリ金属イオンにすることによって容易にアルカリ型にすることができるとともにアルカリ型においても高いプロトンあるいは水酸化物イオン伝導性を示す。また、アルカリ型にすることによって電極その他のシステム構成材料としてニッケルなど比較的安価な素材を用いることが可能とな

[充電]
$$ZnO + H_2O + 2e^- \rightarrow Zn + 2OH^-$$
(12)
[放電] $Zn + 2OH^- \rightarrow ZnO + H_2O + 2e^-$ (13)

【0067】ニッケル亜鉛電池は亜鉛が2価であるため 高い貯蔵エネルギー密度を持つが、酸化亜鉛がアルカリ 電解液に溶解しやすく、電極から亜鉛イオンが溶出した り、溶出した亜鉛イオンが充電時に還元される際に針状 金属亜鉛(デンドライト)が生成し、これがセパレータ を貫通して短絡を引き起こすという問題がある。更に亜 鉛の酸化還元電位が水素よりも低いため、充電状態での 放置中に亜鉛が水によって酸化されて自己放電を起こし やすく、また充電時に亜鉛極から水素を発生して充電効 率が低下する等の難点があり、特に液性の電解質を用い た電池の実用化が難しいという問題があるが、本発明の 高イオン伝導性固体電解質を用いると金属イオンの溶解 が抑制され、僅かに溶解しても金属イオンが電極から拡 散していく速度が遅いため、金属のデンドライトが生成 する可能性は低く、仮にデンドライトが生じても固体電 解質自体が負極から正極への貫通を防ぐことができる。 更に固体電解質中の水は反応性に乏しく、水素よりも酸 化還元電位の低い金属に対しても自己放電の問題が起こ りにくくなり、金属の還元反応と競合する水の電気分 解、即ちプロトンの還元反応も起こりにくいため、充電 効率も改善される。上記金属イオンの溶解と拡散の抑制 作用、デンドライトの生成防止作用は一次電池あるいは ニッケル水素電池に対しても同様な作用効果を及ぼすこ とができる。更に正極として空気極を用いた空気亜鉛電 池に上記と同様なメリットがあり、酸素の亜鉛極への拡 散が抑制されて容易に充電可能な電池が得られる。

【0068】2価以上の金属は亜鉛以外にも銅、コバルト、鉄、マンガン、クロム、バナジウム、錫、モリブデン、ニオブ、タングステン、珪素、ホウ素、アルミニウム等多数存在するので、本発明にかかる電解質の適用によって上記金属を用いた二次電池の実用化が可能となる。

【0069】ニッケル水素電池などアルカリニ次電池では、従来多孔性セパレータに染みこませたアルカリ電解

り、システム全体の低コスト化をはかることができる。 【0066】更にアルカリ型にすることによって一次電池、二次電池への応用が可能であり、従来のアルカリ電解液を本発明の電解質材料にすることで漏液の惧れをなくすことができる。このアルカリ型固体電解質を使用することで従来から実用化が困難であった二次電池、例えば2価以上の多価金属を負極に用いたような高エネルギー密度電池の実用化をも可能にする。例えば負極に酸化亜鉛、正極にニッケル水素電池と同じ水酸化物ニッケルを用いたニッケル亜鉛電池を例に挙げることができる。ニッケル亜鉛電池は、下記の(12)式(13)式に示すように負極では充電時に酸化亜鉛が還元されて金属亜鉛となり、放電時には逆に亜鉛が電気化学的に酸化されて酸化亜鉛に戻る。

液が使用されているが、本発明にかかる電解質は電解液とセパレータとの両方の機能を兼ね備えているので、電解液が不要となるかあるいはその量を軽減することが可能となり、その分だけ電池のエネルギー密度を向上させることができる。また、多孔性のセパレータとは異なって薄膜にしても短絡を防止することができるので、薄膜型で表面積が大きい電極を使用することができる。

【0070】本発明の固体電解質は安価な原料を使用しており、簡単な水溶液プロセスを基本としているため、既存のパーフルオロスルホン酸系電解質よりも大幅に安価である。更に無機固体材料とは異なって柔軟性があるため、薄膜加工がし易い。従来試みられているボリエチレンオキシドと珪素化合物の複合化を選択した場合には、本発明の方法を適用しても耐熱水性のある複合化合物を作製することができず、ゾルゲル製法のようなコストの高い方法を用いる必要がある。しかし本発明のようにポリビニルアルコールを選択することにより、製造が容易で低コストの水溶液製法が適用可能である。

【0071】本発明にかかる固体電解質はプロトン伝導性であることにより、従来のパーフルオロスルホン酸系イオン交換膜と同様に燃料電池、スチームボンプ、除湿機、空調機器、エレクトロクロミックデバイス、電気分解型水素生成装置、電解過酸化水素製造装置、湿度センサ、水素センサに応用することができる。この固体電解質材料はアルカリ型でも高いイオン伝導性を示すため、一次電池、二次電池、光スイッチシステム等の電気化学システムあるいは多価金属を用いた新たな電池システムに適用することができる。

[0072]

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明によればポリビニルアルコールの共存する水溶液中で珪酸塩の酸による中和反応を行い、溶媒の水を除去した後、不要塩を除去して複合化合物を作成することが大きな特徴となっており、吸水性と耐水性を両立させた有機無機複

合化合物を水溶液による製法で容易に作成することがで きるため、低価格な高イオン伝導性固体電解質と、該高 イオン伝導性固体電解質を用いた電気化学システムを提 供することができる。

【0073】特に珪酸塩水溶液の中和反応だけならば単 なるシリカゲルの一般的製法に一致して該シリカの縮重 合反応が起きるだけであるが、ポリビニルアルコールが 共存することによってポリビニルアルコールとシリカと のミクロレベルでの絡み合いにより複合化され、このシ リカの縮重合反応が加熱によって促進されて強固な複合 化合物が得られる。しかも単独のポリビニルアルコール は熱水に溶解するにも関わらず複合化合物は珪酸化合物 との強固な絡み合いにより熱水に溶解せず、高温湿潤環 境下でも安定に物性を保つことが可能であり、かつ、ポ リビニルアルコールと珪酸化合物はともに高親水性であ るため、複合化合物は耐水性であるにも関わらず多量の 水分を吸収することができて高いイオン伝導性を付与す ることができる。よって、珪酸化合物とポリビニルアル コールの複合化合物に内包された内包水がプロトンある いは水酸化物イオンの高速拡散の媒体となるのである。

【0074】また、珪酸塩とポリビニルアルコールでな る原料水溶液にリン酸塩、ホウ酸塩、アルミン酸化合物 などを共存させておくか、あるいは原料水溶液に加える

酸の成分としてリン酸、ホウ酸を加えておくことによ り、リン酸化合物、ホウ酸化合物アルミン酸化合物も容 易に複合化させることができる。同様に原料水溶液に異 種高分子のポリエチレングリコールを共存させておくこ とにより、容易に複合化させることもできて、これら第 3,第4の成分を複合化させることによって特性を改善 することができる。また、ポリマー成分への低分子量ポ リビニルアルコール又はポリエチレングリコールの添加 に伴ってポリマーの分子運動を活発化させたり不規則性 を増大してイオンの拡散が促進されたり、リン酸化合物 等の添加化合物の結合サイトが増加してイオン伝導性を 高めることができる。

【0075】本発明の高イオン伝導性固体電解質は、燃 料電池、スチームポンプ、除湿機、空調機器、エレクト ロクロミックデバイス、電気分解型水素生成装置、電解 過酸化水素製造装置、湿度センサ、水素センサ、一次電 池、二次電池、光スイッチシステムあるいは多価金属を 用いた新たな電池システム等の各種の電気化学システム に応用可能であり、これら電気化学システムの低価格化 に寄与することができる。更に電解質材料をアルカリ型 にすることにより、上記電気化学システムに用いる電極 等の周辺部材の素材としても低価格のものを使用するこ とができる。

【手続補正書】

【提出日】平成13年10月26日(2001.10. 26)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項4

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項4】 原料水溶液がリン酸、ホウ酸、アルミン 酸から選択された少なくとも1種類のアルカリ金属塩を 含み、生成した複合化合物がリン酸化合物、ホウ酸化合 物、アルミン酸化合物の少なくとも1種類の化合物を含 む請求項2又は3に記載の高イオン伝導性固体電解質。 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】原料水溶液はリン酸、ホウ酸、アルミン酸 から選択された少なくとも1種類のアルカリ金属塩を含 み、生成した複合化合物がリン酸化合物、ホウ酸化合 物、アルミン酸化合物の少なくとも1種類の化合物を含 んでいる。そして珪酸化合物をSiOっとして換算した 重量/ポリビニルアルコール重量比が0.03~3の間 にあり、PoOsとして換算したリン酸化合物重量のポ リビニルアルコールに対する重量比を0.035以上に してある。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

FΙ

(参考)

H O 1 M 8/02

10/26

HO1M 8/02 5H028

10/26

Fターム(参考) 2K001 BB30 CA35

4J002 BE021 DE147 DH047 DJ006

DJ016 DK007 GQ02

5G301 CA30 CD01

5H024 BB01 BB03 BB07 BB11 FF00

FF07 FF22 GG04 HH02 HH08

HH11

5H026 AA06 BB01 BB03 BB10 CX05

EE12 EE18 HH00 HH05 HH08

5H028 AA06 BB02 BB05 BB06 BB10

EE05 EE06 EE08 FF09 HH02

HH03 HH08